



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Yasuyuki KUSUMOTO et al.

Serial Number: 10/056,209

Group Art Unit: 1745

Filed: January 28, 2002

Examiner: Unknown

For: LITHIUM SECONDARY BATTERY AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM  
SECONDARY BATTERY

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Assistant Commissioner  
for Patents  
Washington, D.C. 20231

April 24, 2002

Sir:

A claim to priority under 35 U.S.C. §119 was filed in the United States Patent and Trademark Office on January 28, 2002, on the basis of the following prior foreign applications.

Japanese Patent Application No. 2001-019978, filed January 29, 2001, and

Japanese Patent Application No. 2001-194983, filed June 27, 2001

In support of the claim, the requisite certified copy of each of said original foreign applications is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

U.S PATENT APPLN. S.N. 10/056,209  
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

In the event any fees are required, please charge our Deposit  
Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Keiko Tanaka', written in a cursive style.

Keiko Tanaka Kubovcik  
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. MAM-010  
The Farragut Building  
Suite 710  
900 17th Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 887-9023  
Fax: (202) 887-9093  
KTK/emd



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月29日

出願番号

Application Number:

特願2001-019978

[ST.10/C]:

[JP2001-019978]

出願人

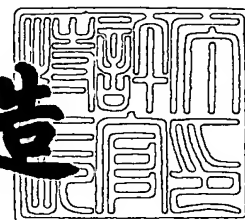
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2002年 1月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3116674

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1001192

【提出日】 平成13年 1月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40  
H01M 4/52

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 樟本 靖幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 藤本 正久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 藤谷 伸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 堂本 洋一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会  
社内

【氏名】 地藤 大造

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池及びリチウム二次電池用正極

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム金属または予めリチウムを吸蔵させた材料を活物質として含む負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解液を含む電解質とを備えるリチウム二次電池において、

前記正極活物質が、気相または液相から基板上に堆積して形成した少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とする薄膜であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 前記薄膜形成方法が、スパッタリング法、反応性蒸着法、真空蒸着法、化学蒸着法、溶射法、またはめっき法あるいはこれらを組み合わせた方法であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 鉄を含む酸化物が、カリウムを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 鉄及びカリウムを含む酸化物が、さらに炭素を含むことを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 前記基板が電子伝導性を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 前記基板が金属または合金であることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 前記基板がアルミニウムまたはアルミニウム合金であることを特徴とする請求項 6 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 気相または液相から集電体上に活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用正極であって、

前記活物質薄膜が少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とすることを特徴とするリチウム二次電池用正極。

【請求項 9】 鉄を含む酸化物がカリウムを含むことを特徴とする請求項 8 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 10】 鉄及びカリウムを含む酸化物が、さらに炭素を含むことを特徴とする請求項 9 に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項 1 1】 前記薄膜形成方法が、スパッタリング法、反応性蒸着法、真空蒸着法、化学蒸着法、溶射法またはめっき法あるいはこれらを組み合わせた方法であることを特徴とする請求項 8 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池用正極。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池及びリチウム二次電池用正極に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

現在、リチウムイオン電池と称せられるリチウム二次電池は、携帯電話やパソコン用の電源として広く用いられている。現在一般に実用化されているリチウム二次電池は、重量エネルギー密度が  $150 \text{ Wh/kg}$  程度であり、さらなる重量エネルギー密度の高密度化が求められている。

【0 0 0 3】

現在一般に実用化されているリチウム二次電池は、負極に黒鉛などの炭素系材料を用い、正極に  $\text{LiCoO}_2$  などのリチウム含有酸化物を用い、電解液に  $\text{LiPF}_6$  などの電解質塩を溶かしたエチレンカーボネートのような環状カーボネートやジメチルカーボネートのような鎖状カーボネートなどの有機溶剤を用いている。この種のリチウム二次電池では、充放電を通じて、リチウムイオンが正極と負極を行き来するだけであるので、エネルギー密度は正極比容量、負極比容量、及び電池電圧によって決定される。

【0 0 0 4】

負極に用いられている炭素系材料の実比容量は最も大きい黒鉛で  $370 \text{ mAh/g}$  であり、正極に一般的に用いられている  $\text{LiCoO}_2$  の実比容量は約  $150 \text{ mAh/g}$  である。このように、正極と負極の実比容量を比べた場合、負極の容量が、正極の倍以上であり、重量エネルギー密度を高めるには負極より正極の実比容量を高めた方が効果的であることがわかる。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ のようなリチウム含有酸化物は、 $\text{Li}$ を完全に引き抜くと、結晶構造が崩れ充放電サイクル特性が著しく低下してしまうことが知られている。従って、このような $\text{Li}$ 含有酸化物を用いて正極の実比容量を高めることは困難である。また、コバルトは埋蔵量が少なく、高価であるため、これに代わる正極材料が求められている。

## 【0006】

本発明の目的は、放電容量が高くかつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池及びリチウム二次電池用正極を提供することにある。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明のリチウム二次電池は、リチウム金属または予めリチウムを吸蔵させた材料を活物質として含む負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解液を含む電解質とを備えるリチウム二次電池であり、正極活物質が、気相または液相から基板上に堆積して形成した少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とする薄膜であることを特徴としている。

## 【0008】

鉄を含む酸化物としては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ などが挙げられる。また、鉄を含む酸化物は、その他の元素を含んでいてもよい。例えば、鉄を含む酸化物はカリウムを含んでいてもよい。このような鉄及びカリウムを含む化合物としては、例えば、 $\text{K}_{1.4}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$ などが挙げられる。これらのフェライト材料は、従来からリチウム二次電池の正極材料として研究されている材料である。従来、これらの材料は、粉末状のものを、結着剤及び導電剤と混合して、成型あるいは集電体上に塗布して電極として作製されている。

## 【0009】

本発明において、上記の少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とする薄膜は、気相または液相から基板上に堆積して形成される。このような薄膜形成方法としては、スパッタリング法、反応性蒸着法、真空蒸着法、化学蒸着（CVD）法、溶



射法、またはめっき法、あるいはこれらを組み合わせた方法が挙げられる。

【0010】

本発明において、活物質として用いる少なくとも鉄を含む酸化物は、上述のようにさらにカリウムを含んでいてもよい。また、鉄及びカリウムを含む酸化物は、さらに炭素を含んでいてもよい。

【0011】

本発明においては、基板として、電子伝導性を有する基板を用いることが好ましい。電子伝導性を有する基板を用いることにより、基板を集電体として機能させることができる。基板は、金属あるいは合金であることが好ましく、特にアルミニウムまたはアルミニウム合金であることが好ましい。集電体として用いる場合、その厚みが薄いことが好ましいので、基板として金属または合金からなる箔を用いることが好ましい。

【0012】

本発明のリチウム二次電池用正極は、気相または液相から集電体上に活物質薄膜を堆積して形成したリチウム二次電池用正極であり、活物質薄膜が少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とすることを特徴としている。

【0013】

本発明のリチウム二次電池用正極は、上記本発明のリチウム二次電池に用いられる正極と同様のものである。

本発明のリチウム二次電池において用いられる負極は、リチウム二次電池の負極として用いることができるものであれば特に限定されるものではなく、リチウム金属または予めリチウムを吸蔵させた材料を活物質として含んでいる。リチウムを予め吸蔵させた材料としては、リチウムを予め吸蔵させた炭素系材料や、リチウムを予め吸蔵させた合金などが挙げられる。これらの合金としては、シリコン、アルミニウム、錫、ゲルマニウム、インジウム、マグネシウムとリチウムの合金などが挙げられる。

【0014】

本発明のリチウム二次電池において用いられる電解質は、非水電解液を含む電解質である。非水電解液の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカ

ーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、非水電解液の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。また電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質を用いてもよい。

【0015】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】

#### (実験1)

#### 〔正極の作製〕

アルミニウム箔（厚み $20\mu\text{m}$ ）の上に、RFスパッタリング法により、 $\text{K}_{1.33}\text{Fe}_{11}\text{O}_{17}$ のターゲットを用いて薄膜を形成した。薄膜形成条件を表1に示す。

【0017】

表1に示すターゲットとしては、直径 $10.2\text{cm}$ （4インチ）、厚み $5\text{mm}$ のものを用いた。また、ターゲットの上に載せた炭素チップは、直径 $10\text{mm}$ 、厚み $1\text{mm}$ のものを、鉄チップは、 $10\text{mm}$ 角、厚み $1\text{mm}$ のものを表1に示す個数用いた。炭素チップは、粉末の黒鉛をペレット化したものを用いた。鉄チップは、上記形状の鉄板を用いた。

【0018】

【表 1】

	ターゲット	チップ	投入電力	ガッガス流量 Ar	ガッガス流量 O <sub>2</sub>
実施例 1	$K_{1.33}Fe_{11}O_{17}$	なし	350W	100 sccm	0 sccm
実施例 2	$K_{1.33}Fe_{11}O_{17}$	炭素チップ 3個	350W	100 sccm	0 sccm
実施例 3	$K_{1.33}Fe_{11}O_{17}$	炭素チップ 8個	350W	100 sccm	5 sccm
実施例 4	$K_{1.33}Fe_{11}O_{17}$	鉄チップ 8個	350W	100 sccm	5 sccm

## 【0019】

上記薄膜を形成したアルミニウム箔を20mm角の大きさに切り出し、実施例1～4の電極とした。

比較例1の電極として、 $K_{1.4}Fe_{11}O_{17}$ の粉末からペレット電極を作製した。具体的には、 $K_{1.4}Fe_{11}O_{17}$ 粉末40重量部と、導電剤としてのアセチレンブラック40重量部と、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン20重量部とを混合した後、直径16mm、厚み0.1mmに加圧成形し、その後110℃で真空乾燥してペレット電極を作製した。

## 【0020】

## 〔電解液の調製〕

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とを体積比1：1の割合で混合させた混合溶媒に、 $LiPF_6$ を1.0モル／リットルの割合で溶解し電解液を調製した。

## 【0021】

## 〔ビーカーセルの作製〕

上記正極を作用極として用い、対極及び参照極としてはリチウム金属を成形したものをを用い、電解液としては上記の電解液を用いてビーカーセルを作製した。

## 【0022】

## 〔充放電サイクル試験〕

上記実施例1～4及び比較例1のビーカーセルについて、以下の条件で充放電サイクル試験を行った。

## 【 0 0 2 3 】

## ①実施例 1 ～ 4 の充放電条件

放電電流は、1 サイクル目：2. 0 m A、2 サイクル目：1. 0 m A、3 サイクル目以降：0. 5 m A とし、放電終止電圧は 0. 5 V（参照極に対する作用極の電位）とした。

## 【 0 0 2 4 】

充電電流は、1 サイクル目：2. 0 m A、2 サイクル目：1. 0 m A、3 サイクル目以降：0. 5 m A とし、充電終止電圧は 4. 0 V（参照極に対する作用極の電位）とした。

## 【 0 0 2 5 】

## ②比較例 1 の充放電条件

放電電流は 2. 0 m A とし、放電終止電圧は 0. 5 V（参照極に対する作用極の電位）とした。

## 【 0 0 2 6 】

充電電流は 2. 0 m A とし、充電終止電圧は 4. 0 V（参照極に対する作用極の電位）とした。

図 1 に、実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 のサイクル数と放電容量の関係を示す。図 1 から明らかなように、スパッタリング法で電極を作製した実施例 1 ～ 4 においては、充放電サイクルを繰り返しても容量の低下が少ない。これに対し、粉末から電極を作製した比較例 1 においては、充放電サイクルの繰り返しにより放電容量が大きく低下していることがわかる。

## 【 0 0 2 7 】

表 2 に、3 サイクル目及び 1 1 サイクル目の放電容量並びに 1 1 サイクル目の容量維持率を示す。1 1 サイクル目の容量維持率は、以下の式により算出した値である。

## 【 0 0 2 8 】

1 1 サイクル目の容量維持率（％）＝（1 1 サイクル目の放電容量／3 サイクル目の放電容量）× 1 0 0

## 【 0 0 2 9 】

【表 2】

	3 サイクル目放電容量 (mAh/g)	11 サイクル目放電容量 (mAh/g)	11 サイクル目容量維持率
実施例 1	547.4	463.5	84.7%
実施例 2	460.0	457.6	99.5%
実施例 3	417.9	409.4	98.0%
実施例 4	318.5	342.2	107.4%
比較例 1	578.6	320.2	55.3%

## 【0030】

表 2 から明らかなように、ターゲットの上に炭素チップまたは鉄チップを載せて作製した実施例 2～3 は、ターゲットの上に何も載せずに作製した実施例 1 に比べ、11 サイクル目の容量維持率が大きくなっている。

## 【0031】

(実験 2)

〔正極の作製〕

アルミニウム箔 (厚み  $20\ \mu\text{m}$ ) の上に、反応性蒸着法により、Fe 及び O からなる薄膜 (フェライト薄膜) を作製した。反応性蒸着法では、真空チャンバー内に  $\text{O}_2$  を導入し、電子ビーム (EB) ガンにより、Fe 蒸着材を溶融し蒸発させることにより、基板であるアルミニウム箔の上にフェライト薄膜を形成した。

## 【0032】

また、Fe の蒸着と同時に、アルミニウム箔に向けてイオンビームを照射する、イオンアシスト反応性蒸着法でも、鉄酸化物 (フェライト) 薄膜の形成を行った。

## 【0033】

表 3 に、各薄膜形成条件を示す。

## 【0034】

【表 3】

	成膜方法	蒸着材	蒸着速度 (nm/秒)	反応ガスO <sub>2</sub> 流量	イオンビーム 照射条件
実施例5	反応性蒸着法	Fe	0. 25~0. 40	10 sccm	未照射
実施例6			0. 20~0. 30	20 sccm	
実施例7			0. 30~0. 40	30 sccm	
実施例8	イオンビーム アシスト反応性 蒸着法		0. 40~0. 50	30 sccm	Ar4 sccm イオン加速電圧200V イオン電流100mA
実施例9			0. 50~0. 60	26 sccm	Ar4 sccm O <sub>2</sub> 4 sccm イオン加速電圧200V イオン電流100mA

## 【0 0 3 5】

上記薄膜を形成したアルミニウム箔を 2 0 m m 角の大きさに切り出し、実施例 5 ~ 9 の電極とした。

比較例 2 として、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を用いてペレット電極を作製した。具体的には、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末 4 0 重量部、導電剤としてのアセチレンブラック 4 0 重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン 2 0 重量部を混合した後、直径 1 6 m m、厚み 0. 1 m m に加圧成形し、1 1 0 °C で真空乾燥して、電極を作製した。

## 【0 0 3 6】

## 〔電解液の調製〕

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とを体積比 1 : 1 の割合で混合させた混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を 1. 0 モル/リットルの割合で溶解し電解液を調製した。

## 【0 0 3 7】

## 〔ビーカーセルの作製〕

上記正極を作用極として用い、対極及び参照極としてはリチウム金属を成形したものを用い、電解液としては上記の電解液を用いてビーカーセルを作製した。

## 【0 0 3 8】

## 〔充放電サイクル試験〕

上記実施例 5 ~ 9 及び比較例 2 のビーカーセルについて、以下の条件で充放電サイクル試験を行った。

【 0 0 3 9 】

①実施例 5 ～ 9 の充放電条件

放電電流は 0. 5 m A とし、放電終止電圧は 0. 5 V ( 参照極に対する作用極の電位) とした。

充電電流は 0. 5 m A とし、充電終止電圧は 3. 0 V ( 参照極に対する作用極の電位) とした。

【 0 0 4 0 】

②比較例 2 の充放電条件

放電電流は 2. 0 m A とし、放電終止電圧は 0. 5 V ( 参照極に対する作用極の電位) とした。

【 0 0 4 1 】

充電電流は 2. 0 m A とし、充電終止電圧は 4. 0 V ( 参照極に対する作用極の電位) とした。

図 2 は、実施例 6 ～ 9 及び比較例 2 における充放電サイクル数と放電容量の関係を示す図である。図 2 から明らかなように、反応性蒸着法で作製した実施例 6 ～ 9 は、充放電サイクルを繰り返しても、容量の低下が少ない。これに対し、粉末から電極を作製した比較例 2 では、充放電サイクルを繰り返すことにより、放電容量が大きく低下している。

【 0 0 4 2 】

表 4 に、実施例 5 ～ 9 及び比較例 2 の 2 サイクル目及び 5 サイクル目の放電容量と、 5 サイクル目の容量維持率を示す。 5 サイクル目の容量維持率は、以下の式により算出した値である

5 サイクル目の容量維持率 (%) = ( 5 サイクル目の放電容量 / 2 サイクル目の放電容量 ) × 1 0 0

【 0 0 4 3 】

【表 4】

	2サイクル目放電容量 (mAh/g)	5サイクル目放電容量 (mAh/g)	5サイクル目容量維持率
実施例5	189.2	78.2	41.3%
実施例6	276.8	403.0	145.6%
実施例7	266.4	308.3	115.7%
実施例8	1071.4	425.0	39.7%
実施例9	1050.3	444.8	42.3%
比較例2	1486.5	280.6	18.9%

## 【0044】

表4から明らかなように、実施例5～9の電池は、比較例2の電池に比べ、良好な充放電サイクル特性を示している。

上記の実施例では薄膜形成方法として、スパッタリング法及び反応性蒸着法を示したが、その他の薄膜形成方法である、真空蒸着法、化学蒸着法、溶射法、めっき法等により鉄酸化物の薄膜を形成して正極を作製しても、同様に充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることが可能である。

## 【0045】

## 【発明の効果】

本発明によれば、放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の実施例における充放電サイクルと放電容量との関係を示す図。

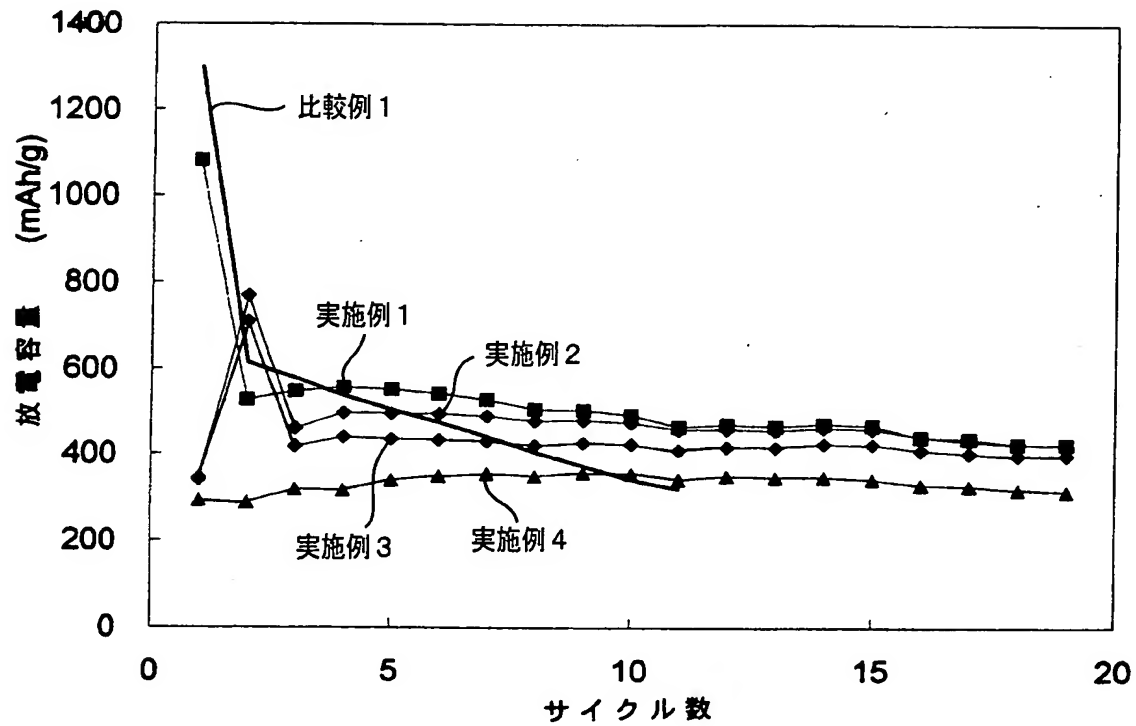
## 【図2】

本発明の実施例における充放電サイクルと放電容量との関係を示す図。

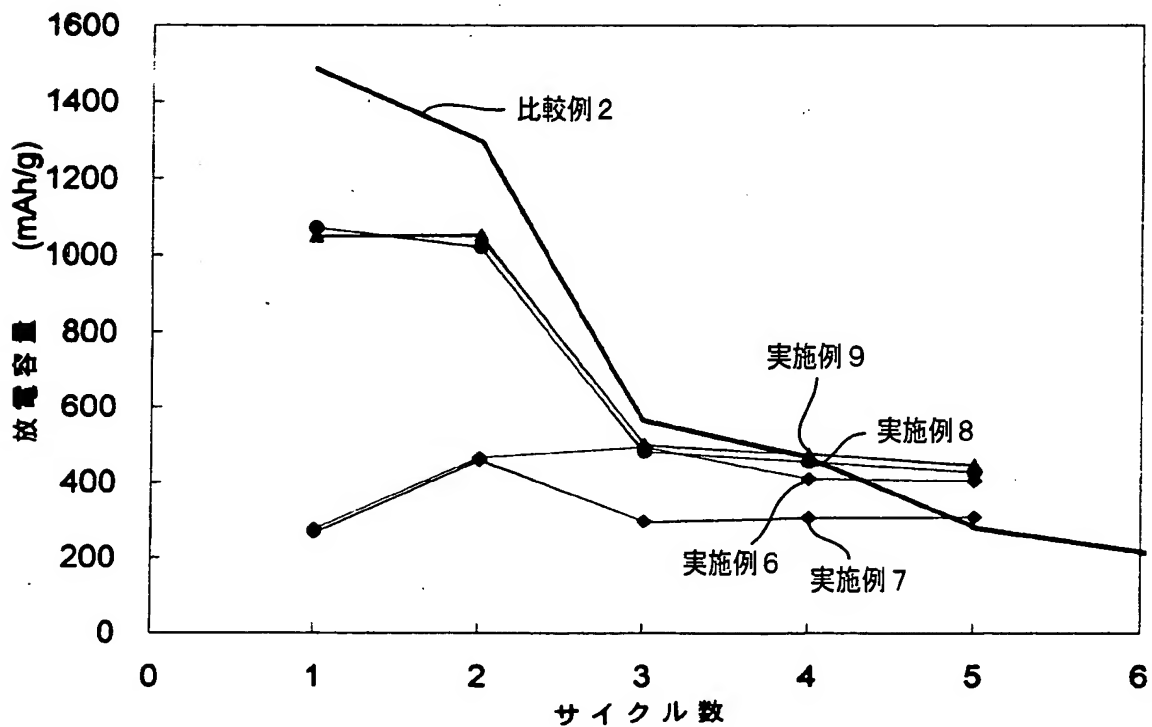


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム金属または予めリチウムを吸蔵させた材料を活物質として含む負極と、正極活物質を含む正極と、非水電解液を含む電解質とを備えるリチウム二次電池において、放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とする。

【解決手段】 正極活物質が、気相または液相から基板上に堆積して形成した少なくとも鉄を含む酸化物を主成分とする薄膜であることを特徴としている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社